

PCT/JP00/06008

05.09.00

JP 00/6008

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

EX-100

PCT

10/070354

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 7日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第252936号

出 願 人

Applicant (s):

チッソ株式会社

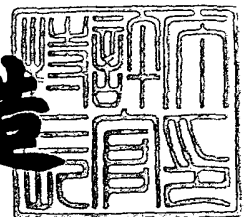
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3080866

【書類名】 特許願

【整理番号】 740092

【提出日】 平成11年 9月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/14
C08F210/06

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井 8 8 9 0 番地

 【氏名】 中島 隆則

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市菊間 2 8 9 7 番地 7 9

 【氏名】 秋田谷 真一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市椎津 3 6 6 番地 1

 【氏名】 石本 祐哉

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市美浜区高洲 4 丁目 1 2 番地 4 号

 【氏名】 望月 泰宏

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市辰巳台東 3 丁目 2 7 番地

 【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市辰巳台東 2 丁目 1 7 番地

 【氏名】 隅 祥高

【特許出願人】

 【識別番号】 000002071

 【氏名又は名称】 チッソ株式会社

 【代表者】 後藤 舜吉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン単位の含有量が99.1～99.9重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を80～40重量%、プロピレン単位の含有量が70～90重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を20～60重量%の割合で含むプロピレン系樹脂組成物であって、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、 $-80\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でただ1つの損失正接($\tan \delta$)のピークを有し、かつ貯蔵弾性率(E')が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下となる温度が 150°C 以上であることを特徴とする、プロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 貯蔵弾性率(E')が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下となる温度が 155°C 以上であることを特徴とする、請求項1記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度が $0.5\sim 2.0 \text{ dl/g}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1記載のプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレン系樹脂組成物に係り、さらに詳しくは、透明性、難白化性及び低温での耐衝撃性の性能バランスに優れたうえ、更には良好な耐熱特性をも併せ持つプロピレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン樹脂は比較的安価で、優れた熱的及び機械的特性を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかしながら、一般にプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性が劣っている。プロピレンホモポリマーの低温での耐衝撃性を向上させたものとし

て、まず最初にプロピレンホモポリマー成分を、次いでエチレン-プロピレンランダム共重合体成分を生成させたプロピレン系ブロック共重合体組成物が、自動車、家電分野等を始めとして各産業分野に広く採用されている。

【0003】

これらの従来から使用されているプロピレン系ブロック共重合体組成物は、耐衝撃性に優れる反面、ホモポリマーに比較して透明性が劣り、また衝撃を受けた時の白化が大きい。プロピレン系ブロック共重合体組成物の衝撃白化の欠点を改良する方法として、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体組成物にポリエチレンを添加する方法が提案されている。しかし、いずれの方法も耐衝撃性を改良するには優れた方法であるが、一方で製品の透明性が低下するという問題があった。

【0004】

また、特開平5-331327号公報は、プロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度比を一定範囲に規定したプロピレン系ブロック共重合体組成物を含むポリマー組成物を、特開平6-145268号公報は、プロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレン共重合体成分との極限粘度比、およびエチレン-プロピレン共重合体成分のエチレン含有量を一定範囲に規定したポリマー組成物を提案している。また、特開昭56-72042号公報や特開昭57-63350号公報は、少量のエチレンを含有したエチレン/プロピレン共重合体とエチレン/プロピレン共重合体とをブレンドしたポリオレフィン樹脂組成物を、特開平10-87744号公報では、エチレン-プロピレンブロック共重合体のプロピレンホモポリマー成分に少量のエチレンを含有したプロピレン系樹脂組成物を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

これらのポリマー組成物を使用し（射出）成形して得られた成形品は、得られた成形品の衝撃白化性や透明性において、従来のプロピレン系ブロック共重合体組成物に比較して改善は見られるものの、さらに改善の余地を要するものであった。

【0006】

本発明は、透明性、難白化性および低温耐衝撃性の性能バランスに加え、更に耐熱特性とのバランスにも優れたプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記目的達成のために鋭意検討を行った結果、 α -オレフィン単位を特定の含有量で含むプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）と、このランダム共重合体（A）とは異なる α -オレフィン単位含有量を有するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）とが特定の組成割合で構成されたプロピレン系樹脂組成物が、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、損失正接（ $\tan \delta$ ）および貯蔵弾性率（ E' ）がそれぞれ一定の条件を満たす場合において、透明性、難白化性および低温衝撃性の性能バランスに優れたうえ、更に良好な耐熱特性をも具備することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、プロピレン単位の含有量が99.1～99.9重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）を組成物に対して80～40重量%、プロピレン単位の含有量が70～90重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）を組成物に対して20～60重量%の割合で含むプロピレン系樹脂組成物であって、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、 $-80 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲でただ1つの損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークを有し、かつ貯蔵弾性率（ E' ）が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下となる温度が 150°C 以上であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）は、プロピレン単位を99.1～99.9重量%、プロピレン以外の α -オレフィン単位を0.9～0.1重量%の割合で含む。共重合体（

A) のプロピレン単位の含有量が過小な場合、係るプロピレン系樹脂組成物を用いて得られた成形品は耐熱特性が低下し、また、その含有量が過大な場合には、成形品の難白化性および透明性が不十分となる。本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)は、プロピレン単位を99.5~99.9重量%、プロピレン以外の α -オレフィン単位を0.5~0.1重量%の割合で含むことが特に好ましい。

【0010】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)に含まれる α -オレフィン単位を構成する α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等を挙げることができ、これらの1種もしくは2種以上を用いることができる。なかでも製造コストの点から、エチレン、1-ブテンが好適である。

【0011】

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)は、プロピレン単位を70~90重量%と、プロピレン以外の α -オレフィン単位を30~10重量%の割合で含む。共重合体(B)におけるプロピレン単位の含有量が過大な場合には、係る組成物を用いて得られた成形品は低温での耐衝撃性が不十分となり、一方、前記含有量が過小な場合には、成形品の透明性が低下する。本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)は、プロピレン単位を70~85重量%、プロピレン以外の α -オレフィン単位を30~15重量%の割合で含むことが好ましく、プロピレン単位を75~85重量%、プロピレン以外の α -オレフィン単位を25~15重量%の割合で含むことが特に好ましい。

【0012】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)に含まれる α -オレフィン単位を構成する α -オレフィンとしては、前記共重合体(A)が含む α -オレフィンと同様な化合物を挙げることができ、ここでもエチレン、1-ブテンが好適である。

【0013】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を組成物に対して80~40重量%、前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を組成物に対して20~60重量%の割合で含む。共重合体(A)の含有量が過大な場合には、低温での耐衝撃性が不十分となり、また共重合体(A)の含有量が過小な場合には、剛性の低下が著しくなる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を80~50重量%、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を20~50重量%の割合で含むのが特に好ましい。

【0014】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、-80~80℃の温度範囲でただ1つの損失正接($\tan \delta$)のピークを有する。プロピレン系樹脂組成物が、係る温度範囲で2つ以上の損失正接のピークを有する場合には、係る組成物を構成する各成分の相溶性が不十分であることを示しており、これを用いて得られた成形品は、本発明で所望とする透明性、難白化性を示さない。

二つの異なる成分が共存する場合、各成分の相溶性が増すにつれて、特定の温度範囲に個別に現れていた複数の損失正接のピーク自体は次第に曖昧なものとなり、やがて1つのピークに収束していくのであるが、プロピレン単位の含有量がそれぞれ異なるプロピレン- α -オレフィン共重合体(A)とプロピレン- α -オレフィン共重合体(B)からなる本発明の組成物は、前記ピークを前記温度範囲に1つだけ有するように構成されることによって、一方では各成分が個別に主張しあう特徴が維持されながら、またある特徴についてはそれぞれの強すぎる主張が融合されて、本願発明所望の効果を奏するものと考えられるのである。

【0015】

また、加えて、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、その動的粘弾性の温度依存性において、動的粘弾性の一指標である貯蔵弾性率はその温度の上昇と共に低下してくるのであるが、この貯蔵弾性率(E')が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下へ低下する温度が150℃以上であるように構成される。この温度が150℃未

満である場合、係る組成物を用いて得られた成形品は、所望の耐熱特性を示さない。本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記温度が 155°C 以上であるときに、これを用いて得られた成形品はより好ましい耐熱特性を有する。

プロピレン系樹脂組成物の貯蔵弾性率は、組成物の温度が或る温度以上に上昇すると急激に低下する。一方、貯蔵弾性率が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ を超えるような範囲においては、組成物の貯蔵弾性率の低下、すなわち動的粘弾性能の変化は緩やかである。貯蔵弾性率 (E') が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下へ低下することは、動的粘弾性能における致命的な損失を意味しており、 $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下へ低下する温度が 150°C 以上であるとする本発明における規定の意義は、温度の上昇に伴う動的粘弾性の性能低下を緩やかな低下として維持しうる、すなわち動的粘弾性における耐熱的性能を示しているのである。

【0016】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、これを構成するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) について、その 135°C のテトラリン中で測定した極限粘度 (以降、 $[\eta]_B$ と言う) が $0.5 \sim 2 \text{ dl/g}$ であるときに好適に得ることができる。特に $1.0 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、更に好ましくは $1.3 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ の範囲である。

【0017】

尚、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度 $[\eta]_B$ は直接測定できないので、直接測定可能なプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) の極限粘度 (以降、 $[\eta]_A$ と言う) および最終製品であるプロピレン系樹脂組成物の極限粘度 (以降、 $[\eta]_{\text{WHOLE}}$ と言う) ならびにプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の重量% (以降、 W_B と言う) から、下記式により求める。

$$[\eta]_B = \{ [\eta]_{\text{WHOLE}} - (1 - W_B / 100) [\eta]_A \} / (W_B / 100)$$

【0018】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、係る構成を有することによって、透明性、難白化性、低温での耐衝撃性に加え、耐熱特性にも優れた成形品の製造用原料

として好適に使用することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、係る構成を有すればいかなる方法で製造してもよいが、気相中で行う 2 段連続重合方法を採用することにより好適に製造することができる。

【 0 0 2 0 】

この 2 段連続重合方法は、ポリオレフィン重合触媒成分の存在下に、好ましくは気相中においてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させて所定量のかつ所定の組成比を有するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) を生成させる第 1 重合工程、次いでプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとをそれらの組成比を変えて共重合させて残部のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) を生成させる第 2 重合工程、を順に連続的に実施することからなる。

【 0 0 2 1 】

上記製造方法において用いるポリオレフィン重合触媒成分は、特に限定されるものではなく、チタン系またはメタロセン系触媒等種々の触媒を用いて製造することができる。

【 0 0 2 2 】

ポリオレフィン重合触媒成分としては、平均粒径が 3 0 ~ 3 0 0 μm 、好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 μm のものが用いられる。ポリオレフィン重合触媒成分の平均粒径が過小な場合には、得られるプロピレン系樹脂組成物のパウダーの流動性が著しく損なわれ、重合器の器壁や攪拌翼等への付着による重合系内の汚染や重合器から排出されたパウダーの搬送が困難になる等、安定生産の妨げとなりやすい。

また、ポリオレフィン重合触媒成分は、均一度が 3 . 0 以下の粒径分布を有するものが好ましい。均一度が大きくなるとプロピレン系樹脂組成物のパウダー流動性が悪化して連続での安定生産が困難となる。

【 0 0 2 3 】

前記ポリオレフィン重合触媒成分、有機アルミニウム化合物および必要に応じ

て有機ケイ素化合物等を組み合わせた立体規則性触媒を第 1 重合工程のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンの共重合に用いるが、ポリオレフィン重合触媒成分に少量の α -オレフィンを予め反応させて予備活性処理して用いることが好ましい。

【0024】

ポリオレフィン重合触媒成分の予備活性処理は、本重合に用いる有機アルミニウム化合物と同様の有機アルミニウム化合物の存在下または非存在下で実施できる。使用する有機アルミニウム化合物の添加量は、使用するポリオレフィン重合触媒成分の種類によって異なるが、通常ポリオレフィン重合触媒成分中の遷移金属がチタンの場合、チタン原子 1 モルに対して有機アルミニウム化合物を 0. 1 ~ 4 0 モル、好ましくは 0. 3 ~ 2 0 モルの範囲で用い、1 0 ~ 8 0 °C で 1 0 分 ~ 4 8 時間かけてポリオレフィン重合触媒成分 1 グラム当たり 0. 1 ~ 1 0 0 グラム、好ましくは 0. 5 ~ 5 0 グラムの α -オレフィンを不活性溶媒中で反応させる。

【0025】

予備活性化処理においては、必要に応じて本重合に用いる有機ケイ素化合物と同様の有機ケイ素化合物を有機アルミニウム化合物 1 モルに対して 0. 0 1 ~ 1 0 モルの範囲で用いてもよい。

【0026】

ポリオレフィン重合触媒成分の予備活性処理に用いられる α -オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等であり、これらは単独のみならず、他の α -オレフィンとの 2 種以上の混合物であってもよい。また、その重合に際して生成するポリマーの分子量を調節するために水素等の分子調節剤を併用することもできる。

【0027】

ポリオレフィン重合触媒成分の予備活性処理に用いられる不活性溶剤は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンおよび流動パラフィン等の液状飽

和炭化水素やジメチルポリシロキサン of 構造を持ったシリコンオイル等重合反応に著しく影響を及ぼさない不活性溶剤である。これらの不活性溶剤は1種の単独溶剤または2種以上の混合溶剤のいずれでもよい。

これらの不活性溶剤の使用に際しては重合に悪影響を及ぼす水分、イオウ化合物等の不純物を取り除いた後で使用するこが好ましい。

【0028】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、上記の方法で予備活性化したポリオレフィン重合触媒成分の存在下に、気相中においてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合する第1重合工程、次いで第1重合工程とはプロピレン含有率を変えてプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う第2重合工程を連続実施して好適に製造される。

第1重合工程は気相重合には限定されずにスラリー重合や塊状重合を採用することもできるが、それに連続する第2重合工程が気相重合であるこが好ましいことから、第1重合工程も気相重合を採用したほうが好ましい。第2重合工程としてスラリー重合や塊状重合を採用した場合、共重合体が溶媒中に溶出し、安定運転の継続が困難となりやすい。

【0029】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の重合条件は、一定量のパウダーを混合攪拌しながらポリオレフィン重合触媒成分、有機アルミニウム成分および必要に応じて有機ケイ素化合物等からなる立体規則性触媒の存在下、重合温度が20~120℃、好ましくは40~100℃、重合圧力が大気圧~9.9MPa、好ましくは0.59~5.0MPaの条件下にプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンを供給してプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を重合する。有機アルミニウム化合物とポリオレフィン重合触媒成分の使用率(モル比)は、使用するポリオレフィン重合触媒成分の種類によって異なるが、チタン系触媒成分を使用する場合、 $Al/Ti = 1 \sim 500$ 、好ましくは10~300である。この場合チタン系触媒成分のモル数は、チタン系触媒成分中に存在する実質的なTiグラム原子数をいう。

【0030】

必要に応じて使用する有機ケイ素化合物と使用する有機アルミニウム化合物の使用率（モル比）は、用いるポリオレフィン重合触媒成分の種類によって異なるが、チタン系触媒成分の場合、 $Al/Si = 1 \sim 20$ である。

【0031】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）は、プロピレン単位の含有量が99.1～99.9重量%であり、組成物中に、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）が80～40重量%含まれるように製造される。本発明の組成物は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）の極限粘度 $[\eta]_B$ が0.5～2.0 dl/gであるときに好適に得られ、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）の極限粘度は0.5～4.0 dl/gの範囲で、得られる組成物が、本発明の「貯蔵弾性率」「損失正接」の要件を満たすように構成される。極限粘度の調整には、重合時に水素のような分子量調節剤の使用が可能である。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）を重合後、生成したパウダーの一部を抜き出し、極限粘度（ $[\eta]_A$ ）の測定に供する。

【0032】

第1重合工程のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（A）の重合に引き続いて、重合温度が20～120℃、好ましくは40～100℃、重合圧力が大気圧～9.9 MPa、好ましくは0.59～5.0 MPaの条件下で、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの混合モノマーの組成比を第1重合工程とは変えて共重合させてプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）を生成させる第2重合工程を実施することができる。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）中の α -オレフィン単位含有量はモノマーガス中の α -オレフィンモノマーとプロピレンモノマーのガスモル比を制御して、共重合体中の α -オレフィン単位含有量が30～10重量%になるように調整する。

【0033】

一方、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）の重量は、重合時間の調節や一酸化炭素や硫化水素等の触媒の重合活性調節剤を使用して、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（B）の重量を組成物に対して20～60重量%に調節する。さらに、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体（

B) の分子量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度 ($[\eta]_B$) が好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ となるように、水素のような分子量調節剤をプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の重合時に加えて調節される。

【0034】

重合方式は、回分式、半連続式あるいは連続式のいずれでも採用できるが、工業的には連続式重合が好ましい。

【0035】

第2重合工程の終了後に、重合系からモノマーを除去して粒子状ポリマーを得ることができる。得られたポリマーを極限粘度 ($[\eta]_{\text{WHOLE}}$)、 α -オレフィン単位含有量の測定に供する。

【0036】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、射出成形、押出し成形、インフレーション成形、カレンダー成形など各種成形法により種々の形状を有する成形品の原料に供することができる。成形に際しては、プロピレン系樹脂組成物に、必要に応じて従来のポリオレフィンに用いられているタルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の無機充填剤や有機、無機顔料を配合することもできる。また、公知の酸化防止剤、中和剤、耐候剤、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、難燃剤、透明造核剤等を必要に応じて添加することができる。

【0037】

【実施例】

本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明に係る具体例によって限定されるものではない。

1) 各種物性測定法

実施例および比較例において採用した物性の測定方法は下記のとおりである。

a) $\tan \delta$ および E' : 自動動的粘弾性測定器 (「レオ・バイブロン D DV-III-EP」 (商品名: オリエンテック (株) 製)) を用いて、測定周波数 10 Hz 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。測定には、プロピレン系樹脂組成物を 200°C で溶融プレスして得た $27 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ の平板状の試験片を用いた。

b) 極限粘度 (dl/g) : 溶媒としてテトラリン (テトラヒドロナフタリン) を用い 135°C の温度条件下、自動粘度測定装置 (「AVS2型」 (商品名: 三井東圧 (株) 製) を使用し測定した。

c) ポリオレフィン重合触媒成分の粒径 (μm) および均一度: 「マスターサイザー」 (商品名: MALVERN社製) を用いて測定した粒度分布から平均粒径を求めた。また、篩目を小さい篩目から徐々に大きい篩目へと移行したとき、篩目を落下した試料の積算量が全試料の 10% に達したときの篩目に相当する粒径で、同 60% に達したときの篩目に相当する粒径を除いて求めた値を、均一度とした。

d) α -オレフィン含有率 (重量%) : 赤外線吸収スペクトル法により測定した。

e) 融点: 示差走差熱量測定器 (「DSC: DuPont 1090」 (商品名: デュポン社製)) を用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。

【0038】

2) ポリオレフィン重合触媒成分の調製

a) ポリオレフィン重合触媒成分 (A-1)

窒素置換した SUS 製オートクレーブに、 95.3g の無水 MgCl_2 および 352ml の乾燥 EtOH を入れ、この混合物を攪拌下に 105°C に加熱し溶融させた。1時間攪拌後、この溶液を 105°C に加熱した加圧窒素 (1.1MPa) で二流体スプレーノズルに送入了。窒素ガスの流量は $38\text{リットル}/\text{分}$ であった。スプレー塔中に冷却用液体窒素を導入し、塔内温度を -15°C に保持した。生成物を塔内底部に導入した冷却ヘキサン中に集め 256g を得た。生成物の分析結果から、この生成物の組成は出発溶液と同じ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ であった。

この生成物を篩い分けて、 $45 \sim 212\mu\text{m}$ の粒径を持つ球状の生成物 205g を得た。得られた球状の生成物を、 $3\text{リットル}/\text{分}$ の流量の窒素を用いて、室温で 181 時間通気乾燥し、組成が $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{EtOH}$ の乾燥生成物を得た。これを担体として使用した。

【0039】

窒素置換したガラスフラスコ中において、上記乾燥担体 20 g、四塩化チタン 160 ml、精製 1, 2-ジクロロエタン 240 ml を混合し、攪拌下に 100℃ に加熱した後、ジイソブチルフタレート 6. 8 ml 加え、さらに 100℃ で 2 時間加熱した。デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後、乾燥してポリオレフィン重合触媒成分 (A-1) を得た。得られたポリオレフィン重合触媒成分 (A-1) の平均粒径は 115 μ m、均一度は 1. 80 であり、その分析値は、Mg ; 19. 5 重量%、Ti ; 1. 6 重量%、Cl ; 59. 0 重量%であった。

【0040】

b) ポリオレフィン重合触媒成分 (A-2)

窒素置換したガラスフラスコ中において、四塩化チタン 60 ml およびトルエン 40 ml を装入して混合溶液を形成した。次いで、平均粒径 42 μ m のジエトキシマグネシウム 20 g、トルエン 100 ml およびフタル酸ジ-n-ブチル 7. 2 ml を用いて形成された懸濁液を、10℃ の液温に保持した前記混合溶液中に添加した。その後、10℃ から 90℃ まで 80 分かけて昇温し、2 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、得られた固体生成物を 90℃ のトルエン 200 ml で 4 回洗浄して、新たに四塩化チタン 60 ml およびトルエン 140 ml を加え、112℃ に昇温し、2 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、40℃ の n-ヘプタン 200 ml で 10 回洗浄して、ポリオレフィン重合触媒成分 (A-2) を得た。得られたポリオレフィン重合触媒成分 (A-2) の平均粒径は 42 μ m、均一度は 2. 00 であり、その分析値は、Mg ; 18. 9 重量%、Ti ; 2. 2 重量%、Cl ; 61. 6 重量%であった。

【0041】

c) ポリオレフィン重合触媒成分 (A-3)

マグネシウムエトキシド 300 g、2-エチルヘキシルアルコール 550 ml およびトルエン 600 ml の混合物を 0. 20 MPa の二酸化炭素雰囲気下に 93℃ で 3 時間攪拌した後、更にトルエン 800 ml および n-デカン 800 ml を加え、炭酸マグネシウム溶液を得た。

トルエン 800 ml、クロルベンゼン 60 ml、テトラエトキシシラン 18 m

1、四塩化チタン 17 ml および「アイソパー G」（商品名：エクソン社製）（平均炭素数 10 のイソパラフィン系炭化水素、沸点 156 ~ 176 °C）200 ml の混合溶液を 30 °C に 5 分間攪拌した中に、前記調整した炭酸マグネシウム溶液 100 ml を添加した。

【0042】

さらに 5 分間攪拌した後、テトラヒドロフラン 44 ml を添加し、66 °C で 1 時間攪拌した。攪拌を停止し上澄み液を除去後、生成した固体をトルエン 100 ml で洗浄し、得られた固体にクロルベンゼン 200 ml と四塩化チタン 200 ml を添加し、135 °C で 1 時間攪拌した。攪拌を停止し、上澄み液を除去後、クロルベンゼン 500 ml、四塩化チタン 200 ml およびフタル酸ジ-n-ブチル 4.2 ml を添加し 135 °C で 1.5 時間攪拌した。上澄みを除去後、トルエン 1200 ml、「アイソパー G」1600 ml、ヘキサン 800 ml で順次固体を洗浄して比較例のポリオレフィン重合触媒成分（A-3）を採取した。得られたポリオレフィン重合触媒成分（A-3）の平均粒径は 24 μ m で、均一度は 1.64 であり、その分析値は、Mg ; 17.0 重量%、Ti ; 2.3 重量%、C1 ; 55.0 重量%であった。

【0043】

（実施例 1）

3) ポリオレフィン重合触媒成分の予備活性化処理

内容積 20 リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、40 °C での動粘度が 70 センチストークである飽和炭化水素溶媒（「CRYSTOL-352 J」（商品名：エッソ石油（株）製））1.8 リットル、ヘキサン 15.9 リットル、トリエチルアルミニウム 100.6 mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン 15.1 mmol、前項で調整したポリオレフィン重合触媒成分（A-1）120.4 g を室温で加えた後、30 °C まで加温した。次いで、攪拌しながらプロピレン 240.8 g を 3 時間かけて供給し、予備活性化処理を行った。分析の結果、ポリオレフィン重合触媒成分 1 g 当たりプロピレン 1.9 g が反応していた。

【0044】

4) 第1重合工程

添付図1に示すフローシートにおいて、攪拌羽根を有する横形重合器 ($L/D = 6$ 、内容積100リットル) に上記予備活性化処理したポリオレフィン重合触媒成分を 0.4 g/hr 、有機アルミ化合物としてトリエチルアルミニウムおよび有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメトキシシランを Al/Si モル比が6であるような条件で連続的に供給した。表1に示すようなモル比のプロピレンとエチレンとの混合ガスを反応温度 60°C 、反応圧力 2.1 MPa 、攪拌速度 35 rpm の条件を維持しながら連続供給し、さらに反応器の気相中の水素濃度を表1に示す水素/プロピレンモル比に維持するように水素ガスを配管2より連続的に供給し、プロピレン- α -オレフィン共重合体 (A) を得た。

【0045】

反応熱は配管3から供給される原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管4を通して反応器系外で冷却、凝縮させて重合器1に還流した。

得られたプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) は、重合体の保有レベルが反応容積の50容量%となる様に配管5を通して重合器1から連続的に抜き出し第2重合工程の重合器10に供給した。この時、配管5からプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) の一部を間欠的に抜き出して、エチレン含有量、極限粘度を求める試料とした。

【0046】

5) 第2重合工程

攪拌羽根を有する横形重合器10 ($L/D = 6$ 、内容積100リットル) に第1重合工程からのプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) およびエチレン-プロピレン混合ガスを連続的に供給し、エチレンとプロピレンの共重合を行った。反応条件は攪拌速度 25 rpm 、温度 55°C 、圧力 1.9 MPa であり、気相のガス組成を表1に示すエチレン/プロピレンモル比および水素/エチレンモル比に調整した。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の重合量を調節するための重合活性抑制剤として一酸化炭素を配管11から、また、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の分子量を調節するため

の水素ガスを配管 7 よりそれぞれ供給した。

【0047】

反応熱は配管 6 から供給される原料の液化プロピレンによる気化熱で除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管 8 を経て反応系外へ移送し、冷却、凝縮させて第 2 重合工程に還流させた。第 2 重合工程で生成したプロピレン系樹脂組成物は、重合体の保有レベルが反応容積の 50 容量%となる様に配管 9 を通して重合器 10 から連続的に抜き出した。プロピレン系樹脂組成物の生産速度は 8 ~ 15 kg/hr であった。

【0048】

前記第 1 工程で得られたプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) と、該第 2 工程で得られたポリプロピレン系組成物について、それぞれ諸物性を測定した。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度 $[\mu]_B$ は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 (A) の極限粘度と、プロピレン系樹脂組成物の極限粘度 $[\mu]_{\text{WHOLE}}$ とを用いて、前記式に基づき算出した。諸物性の測定結果を表 1 に示した。また、貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の測定チャートを図 2 に示す。

【0049】

(実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 4)

触媒成分として、前記ポリオレフィン重合触媒成分 (A-2) を用いた。また、第 1 重合工程におけるエチレン/プロピレンモル比および水素/プロピレンモル比、ならびに第 2 重合工程におけるエチレン/プロピレンモル比および水素/エチレンモル比を、表 1 と表 2 に示すように変えて実施例 2 ~ 5 および比較例 1 ~ 4 の組成物を得た。

得られた組成物に関する諸物性の測定結果を、表 1 と表 2 に示す。また、比較例 2 における、貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の測定チャートを図 3 に示す

【0050】

(比較例 5)

触媒成分として、前記ポリオレフィン重合触媒成分 (A-3) を用いた。また

、第1重合工程におけるエチレン／プロピレンモル比および水素／プロピレンモル比、ならびに第2重合工程におけるエチレン／プロピレンモル比および水素／エチレンモル比を、表2に示すように変えて比較例5の組成物を得た。

得られた組成物に関する諸物性の測定結果を、表2に示す。

【0051】

6) 射出成形品の製造

実施各例、比較各例で得られた各組成物4kgにフェノール系熱安定剤0.004kg、ステアリン酸カルシウム0.004kgを加え高速攪拌式混合機（「ヘンシェルミキサー」：商品名）を用いて、室温下にて2分間混合し、混合物をスクリュウ口径40mmの押出造粒機を用いて造粒した。次いで、造粒物からJIS形のテストピースを射出成形機を用いて熔融樹脂温度250℃、金型温度50℃で作成した。得られたテストピースを湿度50%、室温23℃の室内で72時間状態調整して下記の方法に基づき諸物性値を測定し、結果を表1と表2に示した。

【0052】

- a) 曲げ弾性率 (MPa) : JIS K7203に準拠して測定した。
- b) ヘイズ : 上記条件で調整した25×50×1mmの平板状のサンプルを用い、ASTM D1003に準拠して測定した。
- c) アイゾット衝撃値 : JIS K6758に準拠し、0℃、-20℃の各測定温度で測定した。
- d) 衝撃白化 : 上記条件で調整した50×50×2mmの平板状のサンプルをデュポン衝撃試験機（東洋精機社製）を用い、下記の条件下で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

撃芯先端半径 0.635cm

受け台内径 3.81cm

荷重 500g

荷重落下高さ 1m

【0053】

【表1】

		実施例				
		1	2	3	4	5
第1重合工程						
重合圧力	MPa	2	→	→	→	→
重合温度	℃	60	→	→	→	→
α-オレフィン成分		エチレン	→	→	→	→
水素/プロピレン(モル比)		0.004	0.006	0.005	0.004	0.005
エチレン/プロピレン(モル比)		0.007	0.007	0.006	0.002	0.003
共重合体(A)						
生成量W _A	重量%	67	73	60	56	75
プロピレン単位含有量	重量%	99.1	99.1	99.2	99.7	99.6
第2重合工程						
重合圧力	MPa	1.9	→	→	→	→
重合温度	℃	55	→	→	→	→
α-オレフィン成分		エチレン	→	→	→	→
エチレン/プロピレン(モル比)		0.14	0.13	0.11	0.11	0.13
水素/エチレン(モル比)		0.52	0.45	0.60	0.62	0.52
共重合体(B)						
生成量W _B	重量%	33	27	40	44	25
プロピレン単位含有量	重量%	75	77	78	78	77
極限粘度[η] _B		1.76	1.93	1.66	1.59	1.61
プロピレン系樹脂組成物						
-80~80℃の範囲におけるtan δピークの数(個)		1	1	1	1	1
E'が1*10 ⁸ 以下となる温度	℃	154.6	153.7	154.7	163.5	163.1
極限粘度[η] _{WHOLE}		1.76	1.93	1.66	1.59	1.61
成形品物性						
曲げ弾性率	MPa	350	570	450	380	590
ヘイズ	%	31	39	32	38	39
アイゾット衝撃値(0℃)	kJ/m ²	NB* ¹	14.1	NB* ¹	NB* ¹	12.4
(-20℃)		16	10	18	14	8
衝撃白化径	mm	0	3.2	0	0	3.5
融点	℃	156	156	157	161	161

*1:破壊せず。

【0054】

【表 2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
第1重合工程					
重合圧力 MPa	2	→	→	→	→
重合温度 ℃	60	→	→	→	→
α-オレフィン成分	-	-	エチレン	→	→
水素/プロピレン(モル比)	0.0035	0.02	0.02	0.006	0.012
エチレン/プロピレン(モル比)	0	0	0.002	0.006	0.029
共重合体(A)					
生成量W _A 重量%	50	67	67	82	80
プロピレン含有量 重量%	100	100	99.8	99.3	97.0
第2重合工程					
重合圧力 MPa	1.9	→	→	→	→
重合温度 ℃	55	→	→	→	→
α-オレフィン成分	エチレン	→	→	→	→
エチレン/プロピレン(モル比)	0.23	0.26	0.26	0.14	0.14
水素/エチレン(モル比)	0.30	0.41	0.40	0.90	0.40
共重合体(B)					
生成量W _B 重量%	50	33	33	18	20
プロピレン含有量 重量%	66	64	64	75	75
極限粘度[η] _B	2.59	2.02	2.16	1.54	2.17
プロピレン系樹脂組成物					
-80~80℃の範囲におけるtan δピークの数(個)	2	2	2	1	1
E'が1×10 ⁸ 以下となる温度 ℃	164.7	170.7	168.7	154.9	143.7
極限粘度[η] _{WHOLE}	2.84	2.02	2.08	2.41	2.17
成形品物性					
曲げ弾性率 MPa	300	570	560	740	510
ヘイズ %	47	53	52	53	45
アイゾット衝撃値(0℃) kJ/m ²	NB*1	NB*1	NB*1	6.5	10.6
(-20℃)	NB	19	16	3.7	5.4
衝撃白化径 mm	0	14.7	12.7	12.5	12.9
融点 ℃	165	165	162	158	145

*1:破壊せず。

【0055】

【発明の効果】

本発明の前記物性要件を満足するポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られた成形品は、透明性、難白化性、低温での耐衝撃性、更に耐熱特性、そしてその性能バランスに優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例、比較例で用いた連続重合装置のフローシート

【符号の説明】

- 1 および 1 0 : 重合器
- 2 および 7 : 水素配管
- 3 および 6 : 原料混合ガス配管
- 4 および 8 : 未反応ガス配管
- 5 および 9 : 重合体抜き出し配管
- 1 1 : 活性抑制剤添加用配管

【図 2】

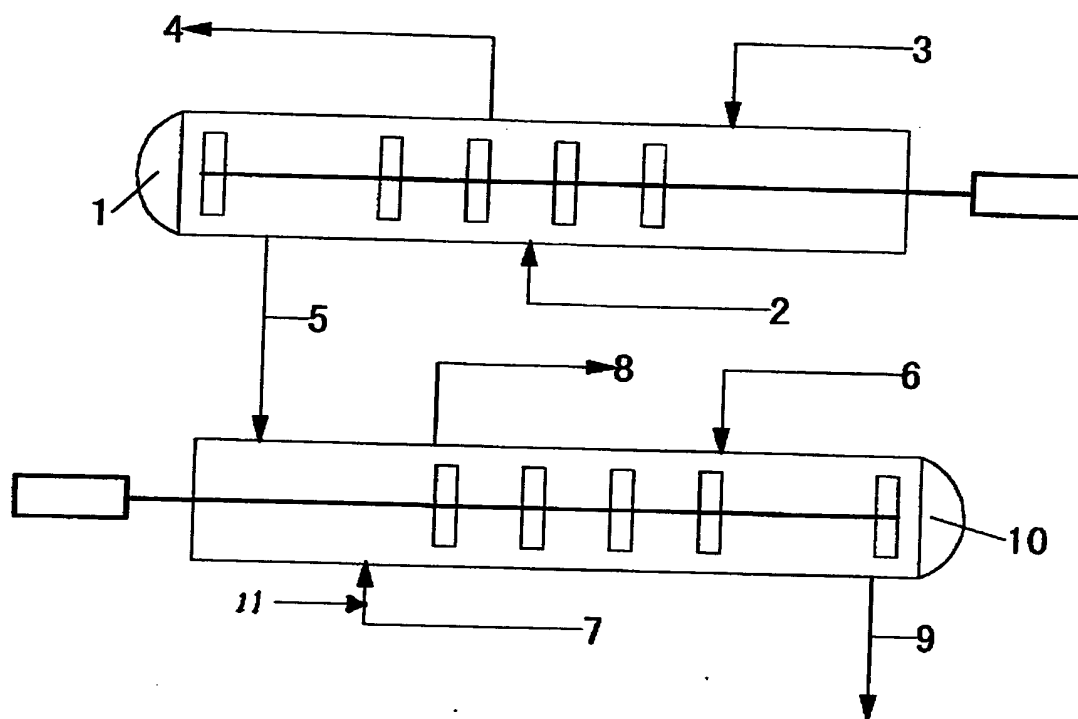
実施例 1 に関する、貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の測定チャート

【図 3】

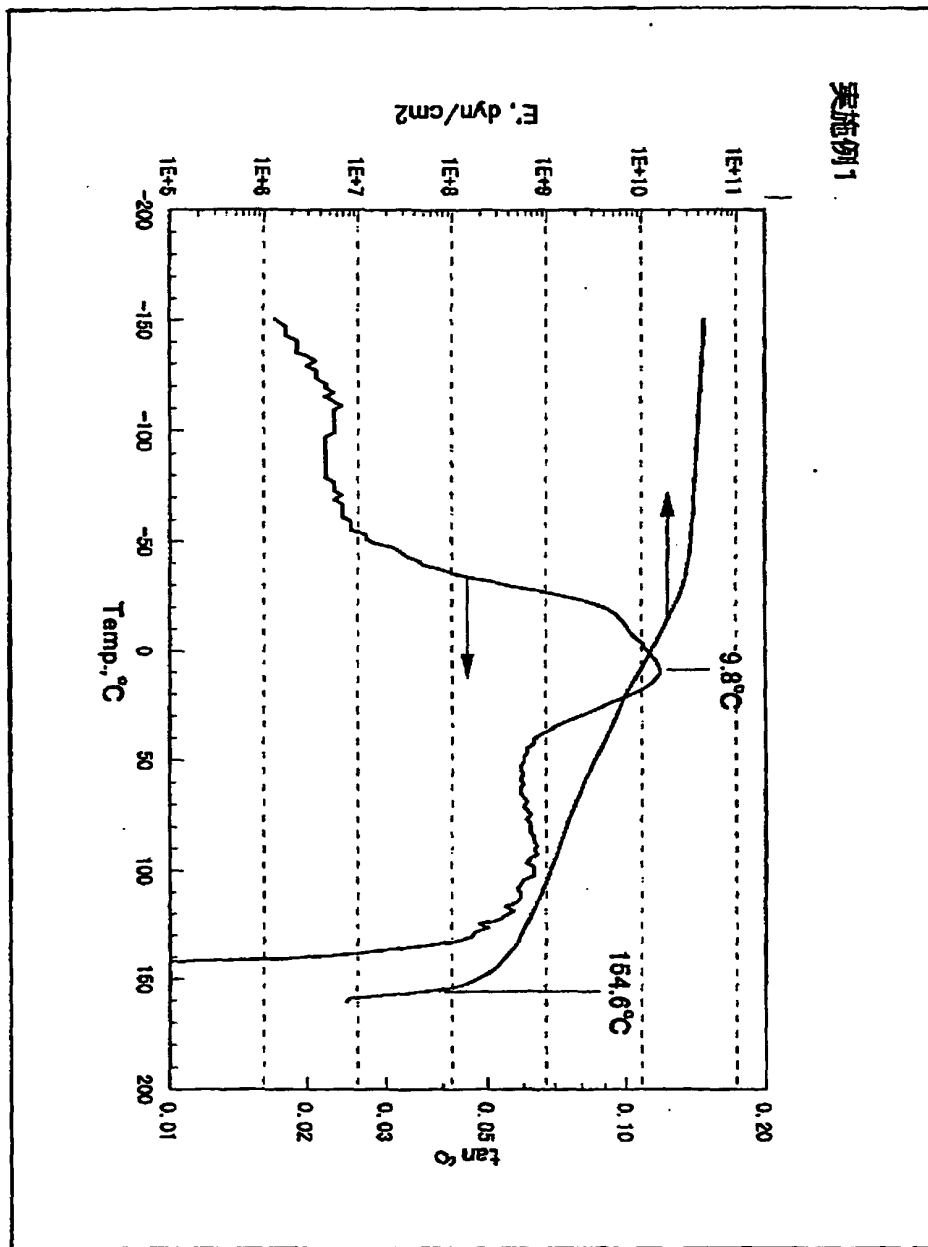
比較例 2 に関する、貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の測定チャート

【書類名】 図面

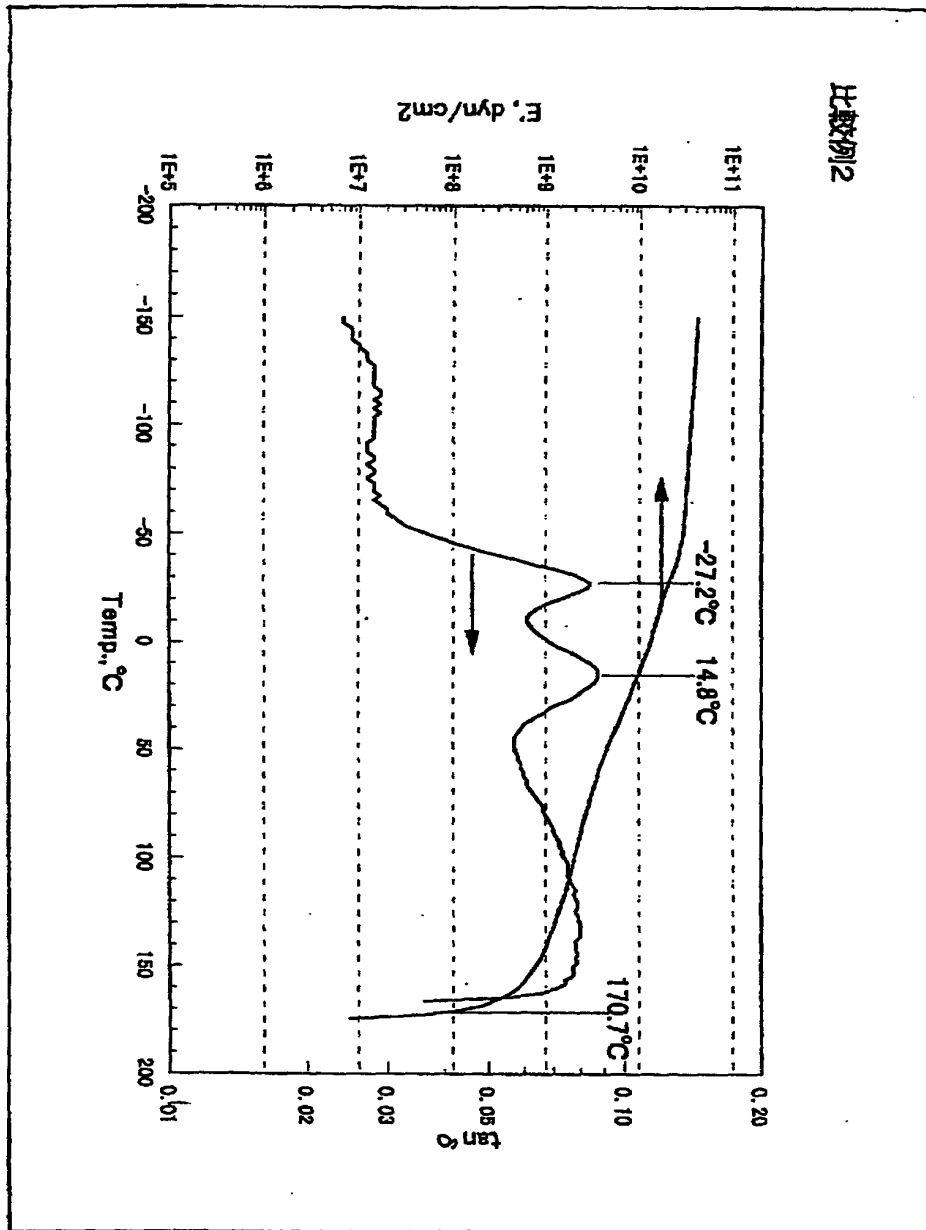
【図 1】



【图 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要 約】

【課題】 透明性、難白化性、低温での耐衝撃性、更には耐熱特性のバランスに優れた成形品用原料として好適なポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン系樹脂組成物を、プロピレン単位の含有量が99.1~99.9重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を80~40重量%、プロピレン単位の含有量が70~90重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を20~60重量%の割合で含むポリプロピレン系樹脂組成物であって、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、-80~80℃の温度範囲でただ1つの損失正接($\tan \delta$)のピークを有し、かつ貯蔵弾性率(E')が $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下となる温度が150℃以上であるように構成する。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 7 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 3 2 号
氏 名 チッソ株式会社